

通知書

平成 1 7 年 6 月 6 日
特 許 庁 長 官

特許提出者代理人 石井 和郎 様
特願 2 0 0 1 - 1 9 5 3 5 3

上記出願につき、平成 1 7 年 4 月 2 8 日当該出願に係る発明が特許をすることができない旨の刊行物等提出書による情報の提供がなされましたのでお知らせします。

提供された情報は、当該出願に関する書類の閲覧を請求すれば閲覧することができます。

課長	上席主任方式審査専門官	主任方式審査専門官	方式審査専門官
	第五担当		
	0 0 9 4		

[基本項目]

出願 (1) (2001-195353) (13.06.27) 記号 (2205030014) 出願種別 (01))新法
公開 (2003-017052) (15.01.17) 公開基準日 (13.06.27) 国内優先 (0)
公告 () () 優先 () 他 国
審判 () () () 担当 (4X00-3132) (結城 佐織)
登録 () () 異議 (0) 請求項数 (13) 出願料金 (21,000)
公決 (起) (担) 文献 () 新規性 (0) 菌寄託 (0) 公害 ()
査定 () (起) (担) 前置 () 解除 () 公序・要約 (2)
(発) (官) 審査・評価請求 (1-) 未請求 (0) 自動起案 ()
最終 () () 公開準備 (1) 早期審査 ()
変更先 () () () 審決 () () 公開後訂正有り
原出願 () () () 種別 ()
期間延長 () 最新起案日 (17.06.06)
公表 () () 翻訳提出 () 国際出願 ()
再公表 () 国際公開 ()
公開IPC7 H01M 4/58 FN 指定分類IPC H01M 4/
公告IPC
名称 正極活物質およびこれを含む非水電解質二次電池
出願人 代表 () 種 (2) コｰﾄ (000005821) 国 (27) 松下電器産業株式会社 * 5 7 1
- 0 0 5 0 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
代表 () 種 (2) コｰﾄ (591030499) 国 (27) 大阪市 * 5 3 0 - 0 0 0 5 大阪
府大阪市北区中之島 1 - 3 - 2 0
代理人 種 (1) コｰﾄ (100072431) 石井 和郎
中間 (A63) 特許願 13.06.27 (21,000) 完 (A96-7) 認定情報 13.06.29 ()
記録 (A972-001) 要約職権 13.12.25 () (A84-1) 優先請求 14.04.19 ()
(A71-1) 名義変更 14.12.11 (4,200) 完 (A82-1) 手続補足 14.12.13 () 完
(A96-7) 認定情報 15.02.03 () (A96-7) 認定情報 15.02.04 ()
(A62-1) 審査請求 16.12.17 (110,300) 完 (A96-7) 認定情報 16.12.24 ()
(A83-1) 刊行物等 17.04.28 () 完 (A242-831) 長官通知 17.06.09 (0094-)
(A96-7) 認定情報 17.06.13 () (A86-1) 閲覧請求 17.06.17 ()
新出願
国内優先 (先)
国内優先 (後)

【書類名】 刊行物等提出書
【提出日】 平成17年 4月28日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】

【出願番号】 特願2001-195353

【出願公開番号】 特開2003- 17052

【提出者】

【住所又は居所】 省略

【氏名又は名称】 省略

【提出する刊行物等】

1) 刊行物1: J. E. C. S vol. 140, No. 7 p p 1862-1870 「Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO_2 (R3m) for 4 volt Secondary Lithium」 July 1993 2) 刊行物2: J. E. C. S vol. 145, No. 4 p p 1113-1120 「Characteristics of Layered Lithium Nickel Manganese Oxides Synthesized by a Novel Oxidative Coprecipitation Method and Their Electrochemical Performance as Lithium Insertion Electrode Materials」 April 1998 3) 刊行物3: 「電池技術」第11巻(1999) 「第32回 新電池構想部会発表資料酸化物正極材料の構造と物性」 p p 85-95 (1998年12月7日) 4) 刊行物4: 特開2000-133262号公報 5) 刊行物5: 特開平11-307094号公報 6) 刊行物6: 特開平9-129230号公報

提出源
←

【提出の理由】

(提出理由の要約) 本願発明の請求項1~13に記載された発明は、刊行物1~5に記載された発明と同一、或いは刊行物1~6の記載に基づいて、当業者であれば容易になし得る発明である。よって本願発明は、特許法第29条第1項第3号、特許法第29条第2項の規定に該当し、拒絶理由を有する。(提出理由の詳細) (1) 刊行物に記載された発明 1) 刊行物1に記載された発明 刊行物1のIntroductionの4~7行目には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ 等の結晶型は $\alpha\text{-NaFeO}_2$ であり、すべて「cubic close-packed oxygen array」と記載され、2種の遷移金属を含むリチウム含有酸化物で、酸素原子の配列が立方細密充填であるものが記載されている。また刊行物1は4ボルト級のLi二次電池に関するものであり、これらの組成物は正極材料に関するものである。2) 刊行物2に記載された発明 刊行物2のIntroductionの8~14行目には、 LiMeO_2 (Me=Co, Ni) では、層状の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有していると記されており、結晶構造が層状であることが記載されている。3) 刊行物3に記載された発明 刊行物3の第85頁最下行~第86頁の9行目には、 LiMO_2 (Mは遷移金属) は、立方細密充填であり、層状岩塩構造の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造であると記載され、 LiMO_2 は、V, Cr, Co, Ni, Mn

、Feでは層状の要件を満足することが記載されている。さらに Fig. 1 (c) に層状結晶の模式図が示されている。4) 刊行物 4 に記載された発明 刊行物 4 の特許請求の範囲の請求項 1 には、組成式 $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ ($0.1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.40 \leq b < 1.15$ 、 $0 < c < 0.60$ 、 $0 < d < 0.60$ であって、 $1.00 \leq b + c + d \leq 1.15$ 、 $0 < c + d \leq 0.60$ の関係を有する) で表される複合酸化物が記載されている。明細書 (0008) には、空間群 $R\bar{3}m$ として X 線結晶構造解析をしたとあり、明細書 (0019) には、解析の結果、複合酸化物が六方晶構造を有する Li (リチウム) 層を有する層状化合物であったと記載されている。7) 刊行物 5 に記載された発明 刊行物 5 は、リチウム二次電池正極活物質に関するものであり、その第 9 頁の明細書 (0082) 表 3 の No. 42, 43 には比較例として以下の組成の複合酸化物が記載されている。No. 42 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ No. 43 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.35}\text{O}_2$ (6) 刊行物 6 に記載された発明 刊行物 6 にはその $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (M は Co, Mn 他 1 種以上) について、明細書 (0015) に正極活物質の大きさ、形状が正極の容量、サイクル特性、高率放電特性の良好に影響することが記載され、さらに明細書 (0034) には、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の一次粒子が集合した $0.51 \sim 30.5 \mu\text{m}$ の球状の二次粒子が記載されている。(2) 本願発明の要旨 本願発明は、2003 年 1 月 17 日に発行された公開特許公報の特許請求の範囲の請求項 1～13 に記載されている通りの、その主要なクレームを対比の便宜のため分節すると以下の通りの、「(請求項 1) $\blacktriangle 1 \blacktriangledown$ 層状の結晶構造を有する $\blacktriangle 2 \blacktriangledown$ 少なくとも 3 種の遷移金属を含む酸化物の結晶粒子からなり、 $\blacktriangle 3 \blacktriangledown$ 前記酸化物を構成する酸素原子の配列が立方最密充填である $\blacktriangle 4 \blacktriangledown$ 正極活物質。(請求項 2) $\blacktriangle 1 \blacktriangledown$ 前記酸化物が、式 (1): $\text{Li}[\text{Li}_X\text{A}_P\text{B}_Q\text{C}_R]_{1-X}\text{O}_2$ (式中、A、B および C はそれぞれ異なる 3 種の遷移金属元素、 $\blacktriangle 3 \blacktriangledown - 0.1 \leq X \leq 0.3$ 、 $\blacktriangle 4 \blacktriangledown 0.2 \leq P \leq 0.4$ 、 $\blacktriangle 5 \blacktriangledown 0.2 \leq Q \leq 0.4$ 、 $\blacktriangle 6 \blacktriangledown 0.2 \leq R \leq 0.4$) で表される請求項 1 記載の正極活物質。(請求項 3) 前記 3 種の遷移金属が、鉄、ニッケル、コバルトおよびマンガンよりなる群から選択される請求項 1 記載の正極活物質。(請求項 4) 前記 3 種の遷移金属が、ニッケル、コバルトおよびマンガンである請求項 3 記載の正極活物質。(請求項 5) 前記酸化物の結晶構造が $R\bar{3}m$ に属する層構造である請求項 1～4 のいずれかに記載の正極活物質。(請求項 6) 前記酸化物が 3 種の遷移金属元素を実質的に同比率で含む請求項 1～5 のいずれかに記載の正極活物質。(請求項 7) $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の粒径を有する前記酸化物の結晶粒子と、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の粒径を有する前記結晶粒子の二次粒子との混合物からなる請求項 1～6 のいずれかに記載の正極活物質。(請求項 8) 前記結晶粒子の単位格子の体積が酸化によって増大しない請求項 1～7 のいずれかに記載の正極活物質。(請求項 9) 前記 3 種の元素の各比率が互いに誤差 10 原子%以内である請求項 6 記載の正極活物質。(請求項 10) 前記結晶粒子の表面に異種元素がドー

プされている請求項1～10のいずれかに記載の正極活物質。(請求項11) 前記異種元素が、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、イットリウムおよびイッテルビウムよりなる群から選択される少なくとも1種である請求項10記載の正極活物質。(請求項12) 前記異種元素の添加量が前記遷移金属元素A、BおよびCの合計の0.05～20原子%である請求項10または11記載の正極活物質。(請求項13) リチウムイオンを吸蔵・放出する材料および／または金属リチウムを負極活物質として含む負極、請求項1～12のいずれかに記載の正極活物質を含む正極、ならびに電解質を有する非水電解質二次電池。」、からなるものである。(3) 本願発明と刊行物に記載された発明との対比1) 本願請求項1の発明と刊行物との対比

請求項1の発明は、「▲1▼層状の結晶構造を有する、▲2▼少なくとも3種の遷移金属を含む酸化物の結晶粒子からなり、▲3▼前記酸化物を構成する酸素原子の配列が立方最密充填である、▲4▼正極活物質。」、からなるものである。刊行物1のIntroductionの4～7行目には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ 等の結晶型は $\alpha\text{-NaFeO}_2$ であり、すべて「cubic close-packed oxygen array」、即ち酸素原子の配列が立方最密充填であると記載されている。刊行物2のIntroductionの8～14行目には、 LiMeO_2 ($\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$) が、層状の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有していると記されており、結晶構造が層状であることが記載されている。刊行物3の85頁最下行～86頁の9行目には、 LiMO_2 (Mは遷移金属) では、立方細密充填であり、層状岩塩構造の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造であると記載され、 LiMO_2 は細密充填、層状の要件を満足するものであることが記載されている。またFig. 1(c)には層状結晶の模式図が示されている。しかし刊行物1～3には、3つの遷移金属を含む複合酸化物の具体的な記載がない。一方、刊行物4には、組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ ($0.1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.40 \leq b < 1.15$ 、 $0 < c < 0.60$ 、 $0 < d < 0.60$ であって、 $1.00 \leq b + c + d \leq 1.15$ 、 $0 < c + d \leq 0.60$ の関係性を有する) で表される複合酸化物が記載され、明細書(0019)には、複合酸化物が六方晶構造を有するLi(リチウム)層を有する層状化合物であったと記載されている。刊行物4には酸素原子の配列は記載がないが、刊行物1～3の記載から酸素原子の配列が立方最密充填であることは明らかである。以上のことから、刊行物4には、本願請求項1を満足する複合酸化物が記載されていると言え、また刊行物1～4の記載から請求項1の複合酸化物は容易に想到できるものであり、本願発明の請求項1は拒絶理由を有する。(特許法第29条第1項第3号、特許法第29条第2項に該当。) 2) 本願請求項2の発明と刊行物との対比 請求項2の発明は、「前記酸化物が、式(1): $\text{Li}[\text{Li}_X\text{A}_P\text{B}_Q\text{C}_R]\text{O}_2$ (式中、A、BおよびCはそれぞれ異なる3種の遷移金属元素、 $0.1 \leq X \leq 0.3$ 、 $0.2 \leq P \leq 0.4$ 、 $0.2 \leq Q \leq 0.4$ 、 $0.2 \leq R \leq 0.4$) で

表される請求項 1 記載の正極活物質。」、からなるものである。

ここで X が 0 以下の場合において、P, Q, R の値は明らかに刊行物 4 の組成範囲と重複している。また刊行物 5 の No. 42, 43 の複合酸化物では $X = 0.05$ 、P, Q 及び R が $0.315 \sim 0.39$ となり、請求項 2 の範囲と重複している。さらに刊行物 4 の複合酸化物が、請求項 1 の要件を満足することは請求項 1 と刊行物の対比において説明した通りである。以上のことから、本願の請求項 2 の発明は、刊行物 4、5 に記載されている発明と同等、或いは刊行物 1～5 に記載された発明から当業者であれば容易になし得るものであり、拒絶理由を有する。（特許法第 29 条第 1 項第 3 号、特許法第 29 条第 2 項に該当。） 3)

本願請求項 3、4 の発明と刊行物の対比 請求項 3 の発明は、「前記 3 種の遷移金属が、鉄、ニッケル、コバルトおよびマンガンよりなる群から選択される請求項 1 記載の正極活物質。」であり、請求項 4 の発明は、「前記 3 種の遷移金属が、ニッケル、コバルトおよびマンガンである請求項 3 記載の正極活物質。」、からなるものである。上述した通り、刊行物 4、5 には遷移金属としてニッケル、マンガン、コバルトが示されている。従って、請求項 3、4 の発明は刊行物 4、5 に記載されており、拒絶理由を有する。なお、刊行物 4 の複合酸化物が、請求項 1 の要件を満足することは請求項 1 と刊行物の対比において説明した通りである。（特許法第 29 条第 1 項第 3 号、特許法第 29 条第 2 項に該当。） 4) 本願請求項 5 の発明と刊行物の対比 請求項 4 の発明は、「前記酸化物の結晶構造が R 3 m に属する層構造である請求項 1～4 のいずれかに記載の正極活物質。」、からなるものである。刊行物 4 は、明細書 (0008) に、空間群 R-3m で X 線結晶構造解析がなされ、明細書 (0019) には、解析の結果、複合酸化物が六方晶構造を有する Li (リチウム) 層を有する層状化合物であったことが記載されている。よって、刊行物 4 の複合酸化物は結晶構造が R 3 m に属する層構造であることは明らかであり、本願発明の請求項 5 は拒絶理由を有する。なお、刊行物 4 の複合酸化物が、請求項 1 の要件を満足することは請求項 1 と刊行物の対比において説明した通りである。（特許法第 29 条第 1 項第 3 号、特許法第 29 条第 2 項に該当。） 5) 本願請求項 6、9 の発明と刊行物の対比 請求項 6 の発明は、「前記酸化物が 3 種の遷移金属元素を実質的に同比率で含む請求項 1～5 のいずれかに記載の正極活物質。」、からなるものであり、請求項 9 の発明は、「前記 3 種の元素の各比率が互いに誤差 10 原子%以内である請求項 6 記載の正極活物質。」、からなるものである。刊行物 5 の No. 43 の複合酸化物は、Ni, Mn 及び Co の比率が完全に同一（即ち各 0.33）ではないが、誤差 10 原子%の範囲、即ち $0.29 \sim 0.366$ の範囲に含まれる。ここで「実質的に同比率」の「実質的」がいかなる範囲か不明瞭であるが、本願明細書の (0035) の下から 2 行目には、「ずれの範囲が 10%程度であると許容できる範囲」と記載されており、本願発明の実質的に同比率とは、そのずれが 10%程度の範囲と解することができる。そこで、刊行物 5 の No. 43 の複合酸化物はその範囲内にあり、請求項 6、9 の発明は刊行物 5 に記載の発明と同一、或いは刊行物 5 に記載の発明から容易に想到し得るものであり、拒絶理由を有する。6) 請求項 7 に記載の発

明と刊行物の対比 請求項 7 の発明は、「 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の粒径を有する前記酸化物の結晶粒子と、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の粒径を有する前記結晶粒子の二次粒子との混合物からなる請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の正極活物質。」、からなるものである。刊行物 4 には、明細書 (0 0 2 1) にメジアン径が $1 \mu\text{m}$ まで粉碎したと記載されているが、二次粒子径が明らかではない。ここで刊行物 6 には、明細書 (0 0 1 5) に正極活物質の大きさ、形状が正極の容量、サイクル特性、高率放電特性の良好に影響することが記載され、さらに明細書

【提出物件の目録】

【物件名】	(1) 刊行物 1	1
【物件名】	(2) 刊行物 2	1
【物件名】	(3) 刊行物 3	1
【物件名】	(4) 刊行物 4	1
【物件名】	(5) 刊行物 5	1
【物件名】	(6) 刊行物 6	1

【事件の表示】**【発明の名称】**

正極活物質およびこれを含む非水電解質二次電池

【提出の理由】

【0034】

には、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の一次粒子が集合した $0.51 \sim 30.5 \mu\text{m}$ の球状の二次粒子が記載されている。これから本願発明の複合酸化物を上記の粒径とすることは当業者であれば容易に想到しえるものである。よって本願発明の請求項7の発明は、刊行物4～6に基づいて当業者であれば容易なものであり、特許法第29条第2項に該当し、拒絶理由を有する。（特許法第29条第2項に該当。）7）本願請求項8の発明と刊行物の対比 請求項8の発明は、「前記結晶粒子の単位格子の体積が酸化によって増大しない請求項1～7のいずれかに記載の正極活物質。」、からなるものであり、ここで本願特許の明細（0035）に3元素が同比率であれば、酸化によって増大しないとあり、さらに誤差が10%までであれば許容できると記載されている。ここで上述した通り、刊行物5は3元素の比率誤差が10%の範囲であるから、刊行物5には請求項8の複合酸化物が記載されているといえる。よって本願発明の請求項8の発明は、刊行物5と実質的に同一であり特許法第29条第1項第3号に該当し、拒絶理由を有する。（特許法第29条第1項第3号に該当。）8）本願請求項10～12の発明と刊行物の対比 請求項10の発明は、「前記結晶粒子の表面に異種元素がドーピングされている請求項1～10（9の誤記と思われる）のいずれかに記載の正極活物質。」、からなり、請求項11の発明は、「前記異種元素が、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、イットリウムおよびイッテルビウムよりなる群から選択される少なくとも1種である請求項10記載の正極活物質。」、からなり、請求項12の発明は「前記異種元素の添加量が前記遷移金属元素A、BおよびCの合計の $0.05 \sim 20$ 原子%である請求項10または11記載の正極活物質。」、からなるものである。刊行物1～6には、異種元素を粒子の表面にドーピングすることは記載されていない。

しかし本願発明の明細書（0036）には、「かかる酸化物に新たな異種元素（添加元素またはドーパント）を添加することによって付加価値が得られることは容易に予測可能である。」と記載され、請求項1～10（9の誤記と思われる）の発明にさらに請求項10～12の要件を加えることは、出願人自らが認めている通り、当業者にとって容易なことである。よって請求項10～12に記載された発明は、特許法第29条第2項に該当し、拒絶理由を有する。（特許法第29条第2項に該当。）10）本願請求項13の発明と刊行物の対比 請求項13の発明は、「リチウムイオンを吸蔵・放出する材料および／または金属リチウムを負極活物質として含む負極、請求項1～12のいずれかに記載の正極活物質を含む正極、ならびに電解質を有する非水電解質二次電池。」、からなるものである。上述した通り、請求項1～12に記載の正極材料は、刊行物に記載された正極材料と同一、或いは刊行物の記載から容易に想到し得るものであるから、その様な正極材料を用い、金属リチウム等の負極活物質とを組合わせて非水電解質二次電池として用いることは当業者であれば容易なことである。よって本願請求項13の発明は、特許法第29条第2項に該当し、拒絶理由を有する。（4）結論 本願発明の請求項1～13の正極活物質およびこれを含む非水電解質二次電池の発明は、刊行物1～5に記載された正極材料と同一、或いは刊行物1～6の記載から容易になしえるものであり、特許法第29条

第 1 項第 3 号、又は特許法第 2 9 条第 2 項に該当し、拒絶理由を有する。